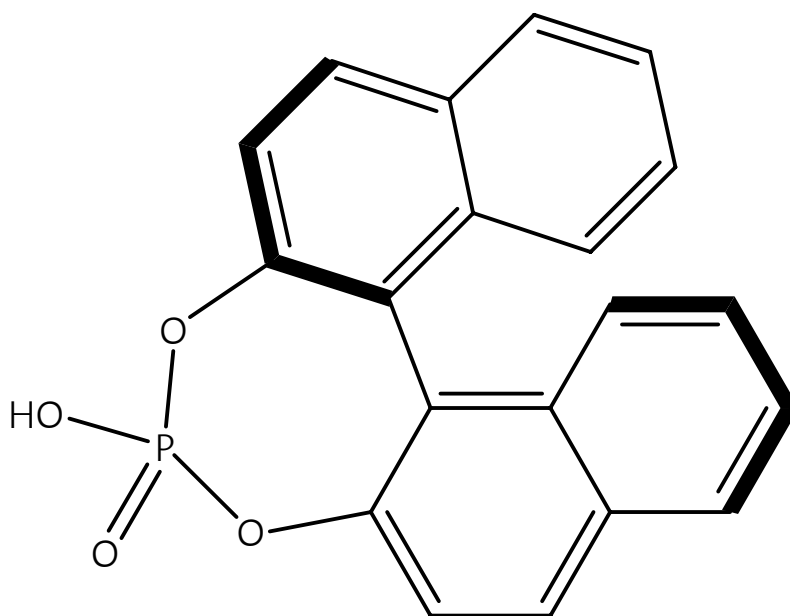


Synthese von

(+)-Binaphthylphosphorsäure



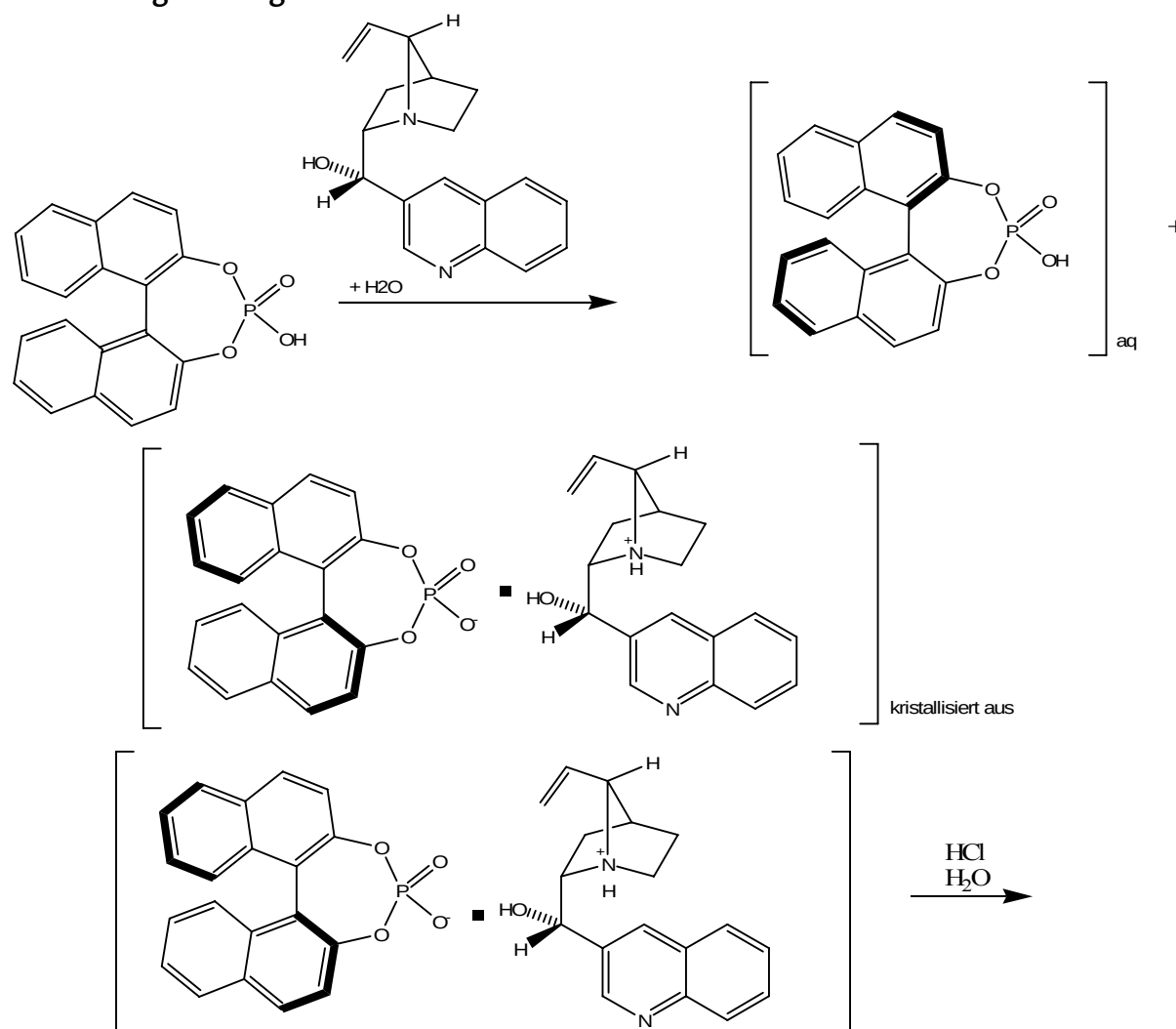
## 1. Einleitung<sup>1, 2</sup>

$\beta$ -Binaphthol wurde aus  $\beta$ -Naphthol mit Eisen(III)chlorid-Hexahydrat als Katalysator hergestellt. Dabei entstanden die beiden Enantiomere (Chiralitätsachse). Die Enantiomere können durch die Überführung des  $\beta$ -Binaphthols in die Binaphthylphosphorsäure und anschließende Racematspaltung getrennt werden.

Für diese Racemat-Spaltung wurde das  $\beta$ -Binaphthol in das 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid und durch Hydrolyse in die 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure überführt. Anschliessend wird die Säure mit Cinchonin umgesetzt, und es kristallisiert das gewünschte Produkt aus.

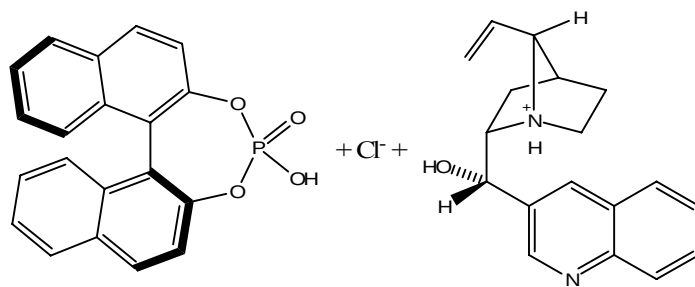
## 2. Reaktionsmechanismus

### 2.1. Bruttogleichung

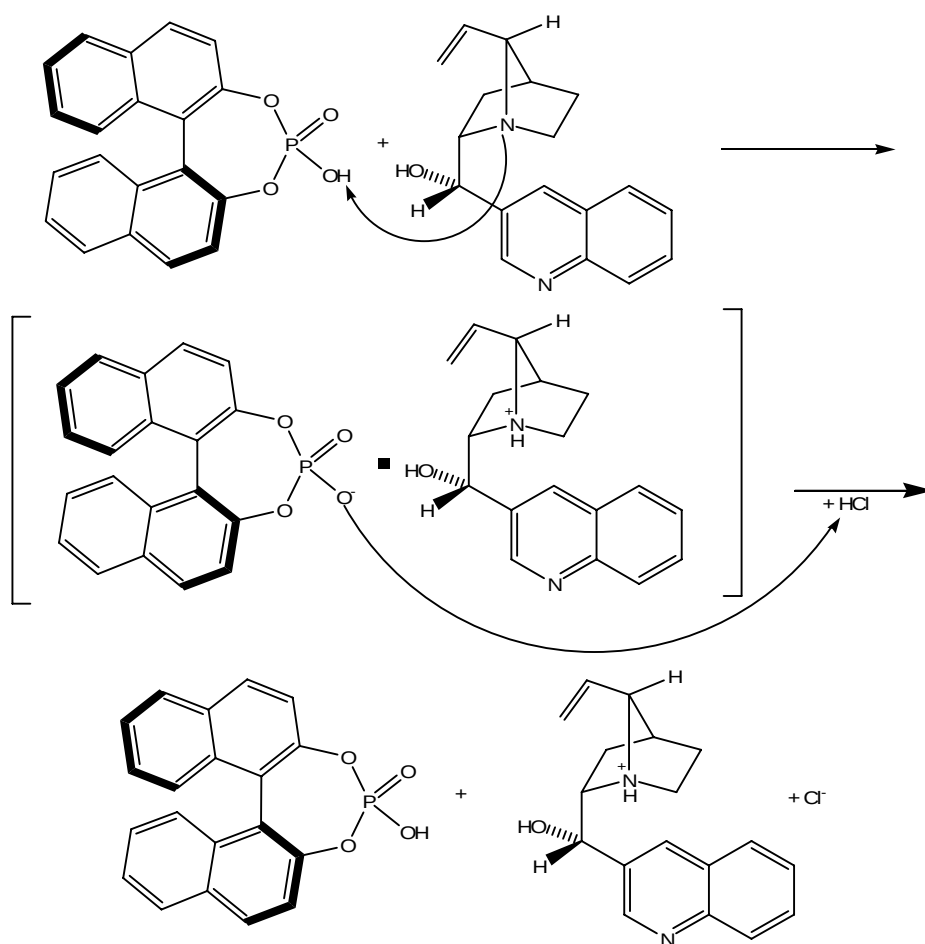


<sup>1</sup> L. F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1991.

<sup>2</sup> [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)



## 2.2. Reaktionsverlauf



### 3. Experimentelle Ausführung<sup>1</sup>

#### 3.1. Ansatz

| Substanz                    | 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure | Cinchonin | MeOH    | Wasser  | EtOH  | HCl conc. |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|---------|---------|-------|-----------|
| Molmasse [g/mol]            | 348.29                             | 294.39    | 32.04   | 18.02   | 46.06 | 36.5      |
| Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] |                                    |           | 0.791   | 1.00    | 0.785 |           |
| Menge [mmol]                | 8.18                               | 4.09      |         |         |       |           |
|                             | 2.85 g                             | 1.20 g    | 44.5 ml | 30.3 ml | 10 ml | 30 ml     |
| Equiv.                      | 2.00                               | 1.00      |         |         |       |           |

#### 3.2. Durchführung

2.85 g 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure und 1.20 g Cinchonin wurden in 44.5 ml Methanol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde 30.5 ml Wasser zugegeben und es kam zu einer kurzzeitigen Trübung der grünen Lösung, die jedoch sofort wieder verschwand. Die Lösung wurde nochmals zum Rückfluss erhitzt und im Kühlschrank während 2 Tagen aufbewahrt.

Das Methanol/Wasser-Gemisch wurde aus dem Kolben abgegossen, dabei blieb das ganze Salz im Kolben zurück. Das restliche Lösungsmittel wurde am Hochvakuum abgedampft. Die schleimigen grünlichen Kristalle wurden aus 10 Pipetten Ethanol umkristallisiert. Anschliessend wurde das Salz in wenig Ethanol gelöst und mit 30 ml 6 M Salzsäure in die freie Säure überführt. Diese wurde abfiltriert und noch zweimal mit 2.5 ml 6 molarer Salzsäure sowie zum Schluss einmal mit 2.00 ml kaltem H<sub>2</sub>O während je einer Stunde digeriert. Das gewonnene Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.48 g (17%) einer weissen Substanz erhalten.

## 4. Charakterisierung des Produkts

### 4.1. Infrarotspektrum

|                               |                      |               |          |
|-------------------------------|----------------------|---------------|----------|
| Banden<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 3054 (w)             | 2358 (w)      | 2099 (w) |
| Interpretation                | CH / CH <sub>2</sub> |               |          |
| Banden<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 1621 (w)             | 1588 (m)      | 1506 (m) |
| Interpretation                |                      | C=C (im Ring) |          |
| Banden<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 1463 (m)             | 1434 (w)      | 1362 (w) |
| Interpretation                |                      |               |          |
| Banden<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 1325 (w)             | 1271 (w)      | 1218 (s) |
| Interpretation                | C-O (Beugung)        |               | P=O      |
| Banden<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 1200 (s)             | 1184 (s)      | 1218 (s) |
| Interpretation                | C-O                  | C-O           | P=O      |

Die P=O Bande ist in der Referenz<sup>1</sup> mit 1230 cm<sup>-1</sup> angegeben.

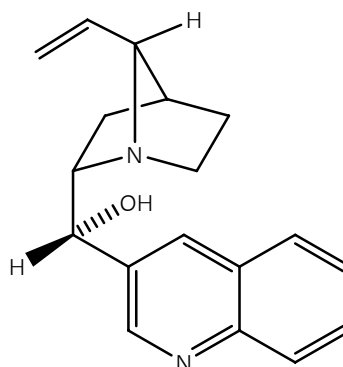
### 4.2 Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt liegt höher als 320 °C.

## 5. Sicherheit und Toxikologie<sup>3</sup>

### Cinchonin

Molekülformel: C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O  
Mol Gewicht: 294.39  
CAS Nummer: 118-10-5  
Schmelzpunkt: 258-260 °C

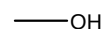


R20/21/22 Nicht einatmen, Handschuhe tragen.  
S36/37 Nicht einatmen, bei Kontakt mit den Augen sofort gut auswaschen.

<sup>3</sup> <http://www.inventory-loc.ethz.ch>

## Methanol

Molekül Formel:  $\text{CH}_3\text{OH}$   
Mol Gewicht: 32.04  
CAS Nummer: 67-56-1  
Dichte: 0.791  
Siedepunkt: 64.6 °C



F Entflammbar

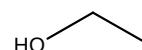
T Giftig

R 11 / 23 / 25 Nicht einnehmen, entzündlich.

S 16 / 2 / 24 / 7 Von Zündquellen fernhalten, Hautkontakt vermeiden.

## Ethanol

Molekül Formel:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
Mol Gewicht: 46.06  
CAS Nummer: 64-17-5  
Dichte: 0.785  
Siedepunkt: 78 °C



F Entflammbar

R 11 Entzündlich.

S 16 / 7 Von Zündquellen fernhalten.

## Salzsäure (36-37%)

Molekül Formel:  $\text{HCl (aq)}$   
Mol Gewicht: 36.46  
CAS Nummer: 7647-01-0  
Dichte: 1.19



C Ätzend

R 34 / 37 Nicht einatmen, Handschuhe tragen.

S 2 / 26 Bei Kontakt mit den Augen sofort gut auswaschen.

## 6. Bemerkungen

Beim Ausfällen des Cinchoninsalzes bildete sich ein grünlicher Bodensatz. Das Methanol/Wasser-Gemisch wurde aus dem Reaktionskolben abgegossen, der Bodensatz wurde nicht herausgelöst. Das übrige Lösungsmittel wurde abgedampft.

Das Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (2:1) wurde aufgrund der geringen Ausbeute nicht durchgeführt.

Es wurden 0.48 g (17%) einer weissen Substanz erhalten. Laut der Referenz<sup>1</sup> sollte die Ausbeute 25% betragen.

## 7. Anhang

### 7.1. Laborjournal

Racemolösung

20/06 13



1,4606g Cinchonin

in 44,54 ml ( $\rightarrow$  35,15 g) MeOH  
+ 30,28 ml H<sub>2</sub>O

1,4608g Cinchonin

45 ml MeOH  $\rightarrow$  erhitzen auf 65°C

30-31 ml H<sub>2</sub>O

$\rightarrow$  klare Flüssigkeit  $\rightarrow$  Nachschmelz (ca. RT)

$\rightarrow$  Bodensatz grünlich  $\rightarrow$  abfiltriert

22/06

Kein Rückstand  $\rightarrow$  MeOH abgedunstet HV/NV

$\rightarrow$  Erwärmt 57°C ~~100%~~ Pipette 100% EtOH

$\rightarrow$  auskristallisieren ( $\rightarrow$  TIK) abfiltriert

$\rightarrow$  1 Pipette EtOH + 10/10/105 ml 6M HCl

$\rightarrow$  abkühlen melandis

$\rightarrow$  RT abkühlen Nachschmelz

$\rightarrow$  abfiltriert TIK 2,524

26/06

~~100% 6M HCl~~  $\Delta = 0,7829$   
voll 65°C 0353

2,5 ml 6M HCl erwärmt auf 100°C 13:20

2,5 ml " " 14:35

2 ml H<sub>2</sub>O (eiskalt) 15:37

Kolben 19,8320g  $\Rightarrow$  9,754g  
20.3074

## 7.2. IR Spektrum

